

PCT/JP03/02431

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

03.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月 4日

REC'D 25 APR 2003

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-057629

WIPO

PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-057629]

出 願 人

Applicant(s):

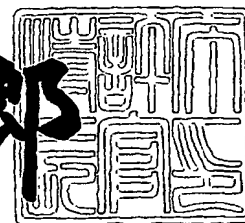
呉羽化学工業株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 8日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3024249

【書類名】 特許願

【整理番号】 KEP02002

【提出日】 平成14年 3月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29B 35/04  
B32B 27/36  
B32B 7/02

【発明の名称】 包装体の熱処理方法および熱処理済包装体

【請求項の数】 23

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社内

【氏名】 山根 和行

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社内

【氏名】 川上 進盟

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社内

【氏名】 若松 明子

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県新治郡玉里村大字上玉里 1 8 - 1 3 呉羽化学工業株式会社 食品研究所内

【氏名】 安田 松夫

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県新治郡玉里村大字上玉里 1 8 - 1 3 呉羽化学工業株式会社 食品研究所内

【氏名】 田中 幹雄

【特許出願人】

【識別番号】 000001100

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 1 1 号

【氏名又は名称】 呉羽化学工業株式会社

【代表者】 天野 宏

【代理人】

【識別番号】 100077757

【弁理士】

【氏名又は名称】 猿渡 章雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100078983

【弁理士】

【氏名又は名称】 山田 隆一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 070461

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 包装体の熱処理方法および熱処理済包装体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 内容物を、親水性樹脂層を少なくとも含む包装材料中に収容してなる包装体を、熱水により加熱処理するに際して、該熱水中に水溶性化合物を含有させることを特徴とする包装体の熱処理方法。

【請求項 2】 60～100℃の熱水を用いることにより、ボイル加熱処理を行う請求項 1 に記載の熱処理方法。

【請求項 3】 100℃を超える温度の熱水を用いることにより、レトルト加熱処理を行う請求項 1 に記載の熱処理方法。

【請求項 4】 熱水中の水溶性化合物濃度が 1 重量%以上である請求項 1～3 のいずれかに記載の熱処理方法。

【請求項 5】 水溶性化合物が無機電解質である請求項 1～4 のいずれかに記載の熱処理方法。

【請求項 6】 水溶性化合物が水溶性無機塩である請求項 5 に記載の熱処理方法。

【請求項 7】 水溶性化合物が塩化ナトリウム、塩化マグネシウムおよび塩化カリウムから選ばれた塩化物である請求項 6 に記載の熱処理方法。

【請求項 8】 水溶性化合物が塩化ナトリウムである請求項 7 に記載の熱処理方法。

【請求項 9】 水溶性化合物が水溶性有機化合物である請求項 1～4 のいずれかに記載の熱処理方法。

【請求項 10】 水溶性化合物が水溶性アルコール類である請求項 9 に記載の熱処理方法。

【請求項 11】 親水性樹脂層がガスバリア性樹脂層である請求項 1～10 のいずれかに記載の熱処理方法。

【請求項 12】 ガスバリア性樹脂がエチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミド（共）重合体、脂肪族エステル（共）重合体から選ばれる請求項 1～11 のいずれかに記載の熱処理方法。

【請求項13】 ガスバリア性樹脂が、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリメタキシリレンアジパミド、グリコール酸（共）重合体から選ばれる請求項12に記載の熱処理方法。

【請求項14】 包装材料が多層構成を有する請求項1～13のいずれかに記載の熱処理方法。

【請求項15】 親水性樹脂層が熱水に接触する包装材料表層をなす請求項14に記載の熱処理方法。

【請求項16】 親水性樹脂層が熱水に直接接触しない包装材料の内層をなす請求項14に記載の熱処理方法。

【請求項17】 ガスバリア性樹脂がグリコール酸（共）重合体である請求項16に記載の熱処理方法。

【請求項18】 請求項1～17のいずれかに記載の熱処理方法により熱処理された包装体。

【請求項19】 熱処理された包装材料のヘイズが20%未満である請求項18に記載の包装体。

【請求項20】 エチレンービニルアルコール共重合体およびグリコール酸（共）重合体からなる群より選ばれたガスバリア性親水性樹脂層を内層として有する多層構成の包装材料中に、内容物を収容した包装体の熱水処理物からなり、熱処理された包装材料のヘイズが20%未満である熱処理済包装体。

【請求項21】 親水性樹脂がエチレンービニルアルコール共重合体である請求項20記載の包装体。

【請求項22】 親水性樹脂がグリコール酸（共）重合体である請求項20記載の包装体。

【請求項23】 熱処理中に包装材料が熱収縮処理を受けている請求項18～22のいずれかに記載の包装体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、食品や飲料、生理用品、医療材料等の内容物を包装ないし収容する

容器として使用されるプラスチック包装材料で包装された包装体を、殺菌や調理のために熱水で加熱処理する方法に関する。

#### 【0002】

更に詳しくは、プラスチック包装材料で包装された包装体を、プラスチック包装材料の白化や、ガスバリア性の低下を抑制しながら熱水中で加熱処理する方法及び、このようにして熱処理された包装体に関する。

#### 【0003】

##### 【従来の技術】

プラスチック包装材料は、食品や飲料、生理用品、医療材料等の包装や容器として広く使用されている。これらプラスチック包装材料の中には、包装材料単独で又は食品や医療材料を包装した包装体の状態で、殺菌や調理を目的として水道水や工業用原料用水中で60～140℃程度の温度で熱処理すると、熱処理後の包装材料が白化し透明性が低下するものがある。（なお、一般に、60～100℃の熱水を用いる加熱処理をボイル処理、100℃を超える熱水を用いる加熱処理をレトルト処理と称することが多い。）包装材料が白化すると、内容物の様子が確認できない、美観を損ねる等の問題があり、またしばしばガスバリア性の低下を伴う。包装材料のガスバリア性が低下すると、包装体の保存期間が短くなる等の問題がある。現在のところこれらの問題を効果的に抑制する方法は提案されていない。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、プラスチック包装材料で包装された包装体を、外観や透視性の低下、更にはガスバリア性の低下を招く包装材料の白化を抑制しながら熱水で加熱処理する方法、及びこのようにして加熱処理されたプラスチック包装材料で包装された包装体を提供することを目的とする。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、内容物を、親水性樹脂層を少なくとも含む包装材料中に収容してなる包装体を、熱水により加熱処理するに際して、該熱水中に水溶性化合物を含有

させることを特徴とする包装体の熱処理方法、ならびに該熱処理方法により熱処理された包装体を提供するものである。

【0006】

また、包装材料の好ましい積層態様も含めて、本発明は、更に、エチレンービニルアルコール共重合体およびグリコール酸（共）重合体からなる群より選ばれたガスバリア性親水性樹脂層を内層として有する多層構成の包装材料中に、内容物を収容した包装体の熱水処理物からなり、熱処理された包装材料のヘイズが20%未満である熱処理済包装体、をも提供するものである。

【0007】

本発明者らが上述の目的で研究して本発明に到達した経緯について、若干付言する。

【0008】

本発明者らは、外観や透視性の低下、更にはガスバリア性の低下を伴うプラスチック包装材料の熱水熱処理による白化の現象について考察したが、この白化現象は、包装材料が少なくとも親水性樹脂層を含むことにより起っていると理解された。すなわち、親水性樹脂層があると、それが熱水と直接接触する包装材料の表層を構成する場合はもちろん、疎水性樹脂表層により覆われて直接熱水と接触しない内層（二表面層間の中間層に加えて、包装材料の熱水と接触しない内側表面層を含む）を構成する場合であっても、疎水性樹脂表層中に残存する微細孔あるいは構成分子間隙を通して熱水分子が拡散して、親水性樹脂層に到達し、ここで親水性樹脂に水分子クラスターとして付着して白化を起すものと理解される。この親水性樹脂が同時に加水分解性であると、低分子化効果と相俟って水分子クラスター付着による白化現象は助長され、更には、親水性樹脂層が表層を構成する場合には、構成分子の部分的溶解除去に伴って起る表面粗面化も白化を助長する。更にこれら白化現象は、熱水温度の上昇とともに増大する水分子運動エネルギーの増大により促進され、従って、100℃以下の熱水を用いるボイル処理に比べて、100℃を超える温度の熱水を用いるレトルト処理において著しい。

【0009】

しかしながら、上述した親水性樹脂層を含む包装材料の熱水処理中の白化は、

親水性樹脂を用いることに伴う不可避の現象として理解され、ボイルあるいはレトルト熱水処理を行う包装体については、多くの親水性樹脂層がガスバリア性等の優れた特性を有するにも拘らず、親水性樹脂層を含む包装材料の使用は避けられてきたのが実情である。

#### 【0010】

これに対し、本発明者らは、熱水処理中に水溶性化合物を添加して、水分子との水和を起させることによりフリーな水分子の割合を低減し、水分子の運動エネルギーを低下すれば、上記熱水処理中の親水性樹脂層を含む包装材料の白化現象は抑制されるかも知れない、との着想を持ち、事実、水溶性化合物の添加が顕著な白化抑制効果を示すことを実験的に確認することにより、本発明に到達したものである。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

本発明に使用されるプラスチック包装材料は、1種類の親水性樹脂層から成る単層フィルムや容器、少なくとも1種類が親水性樹脂層である2種類以上の樹脂層を積層した多層フィルムや容器を包含するものである。

#### 【0012】

フィルム状の包装材料としては、未延伸フィルム、延伸フィルム、熱収縮性フィルム等を挙げることができる。

#### 【0013】

フィルムは、一般に、プラスチック材料をTダイなどのフラットダイ、あるいはサーキュラーダイから溶融押出しすることにより製造される。

#### 【0014】

未延伸フィルムは、溶融押出後、冷却過程の比較的高温でフィルム化することにより得られる。延伸フィルムあるいは熱収縮性フィルムは、溶融押出してシートを作成し、該シートを冷却しながら延伸するか、あるいは冷却後、必要に応じて再加熱して延伸し、次いで、必要に応じて、熱固定することにより製造される。製膜法としては、フラットダイを用いてシートを溶融押出し、次いで、ロール法、テンター法、またはこれらの方法を組み合わせて、該シートを一軸延伸、逐



次二軸延伸、または同時二軸延伸する方法が挙げられる。また、サーキュラーダイを用いて、インフレーション法により二軸延伸する方法も採用することができる。延伸後、張力無印加状態であるいは適度の張力印加状態で所望のアニーリング処理を行うことにより、熱収縮率をゼロとするか、あるいは所望の熱収率性を得る等の熱収縮率調整を行うことができる。

【0015】

上述したようにフィルムは、親水性樹脂の単層でもよいが、必要に応じて、他の樹脂層と積層することができる。積層法としては、ラミネート加工、コーティング、共押出などがある。

【0016】

ラミネート加工には、ウェットラミネーション、ドライラミネーション、エクストルージョンラミネーション、ホットメルトラミネーション、ノンソルベントラミネーションなどが含まれ、適宜選択使用される。コーティングには、フィルムの表面に防湿コートや防湿ラミネートなどを施す方法が含まれ、適宜選択使用される。

【0017】

フラットフィルムや広幅のインフレーションフィルムから切り開いたフィルムは、バッグやパウチなどの袋状に加工し、食品、生理用品、医療材料等の内容物を充填した後シールし密閉した状態で、本発明の方法により熱水処理される。

【0018】

又、内容物の充填、包装に際しては、フィルムをセンターシームによりチューブ状に成形しながら、食品等の内容物を充填し且つ包装する自動包装機を用いることもできる。

【0019】

容器状の包装材料としては、プラスチックの単層又は積層シートを真空成形や圧空成形などのシート成形法により成形した、トレーやカップ、又中空成形法によるボトルなどが挙げられる。

【0020】

これらの容器もフィルムの場合と同様に、内容物を充填した後、本発明の方法

により熱水処理される。

#### 【0021】

包装材料の親水性樹脂層を構成する親水性樹脂としては、ポリアミド、ポリエステル、ポリアミノ酸等のポリ有機酸、ビニルアルコール（共）重合体、酸変性オレフィン（共）重合体等が含まれ、必要な親水性の程度は、そのフィルムが、通常の熱水処理において白化を起すか否かにより、合目的的に判定すればよい。より具体的には、例えば厚さ50 $\mu$ mの単層フィルムを形成し、温度100℃の熱水中30分の静置熱水浸漬試験を行ったときに、熱処理後のフィルムが加水分解を起している（この場合は該親水性樹脂層を多層構成包装材料の内層として用いることになる）か、あるいは20%以上のヘイズ値（本発明が防止を目的とする白化の程度）を示す親水性樹脂の層を含む包装材料は、本発明の熱処理方法の好適な処理対象になる。この観点で、一般には、芳香族ポリエステルは親水性樹脂に該当しないが、脂肪族ポリエステルは概ね親水性樹脂層に含まれる。なお、親水性樹脂は、その二種以上の、あるいはその一種以上と疎水性樹脂の一種以上との、混合物を用いることもできる。この場合も必要な親水性の程度は、上記熱水浸漬試験により判定すればよい。

#### 【0022】

上記親水性樹脂層と積層されて、多層構成の包装材料の表層（外表面層）を構成する樹脂は、上述した親水性樹脂のうち加水分解性のないものが用いられるほか、疎水性樹脂が用いられる。ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンあるいはオレフィン共重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の芳香族ポリエステル；（脂肪族あるいは芳香族）ポリアミド；スチレンの単独あるいは共重合体からなるスチレン系樹脂等が好ましく用いられる。これら表層樹脂材料は、その一種又は二種以上の混合物として用いられ、また内層（中間層および内表面層）材料としても好適に用いられる。

#### 【0023】

本発明の好ましい一態様においては、親水性樹脂層として、ガスバリア性樹脂層を用いる。何故ならば、ボイルあるいはレトルト等の熱処理方法は、食品等の

内容物を含む、包装体の殺菌のために用いられることが多いが、これら内容物は、その長期保存のために（酸素）ガスバリア性樹脂層を含む包装材料により包装されていることが好ましく、また良好なガスバリア性を示す樹脂の多くは、親水性樹脂であるからである。

## 【0024】

## 〔ガスバリア性親水性樹脂層〕

好ましいガスバリア性親水性樹脂の例としては、グリコール酸（共）重合体（PGA）、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアミド（共）重合体（PA）が含まれる。これらガスバリア性親水性樹脂について、以下に述べる。

## 【0025】

グリコール酸（共）重合体（PGA）

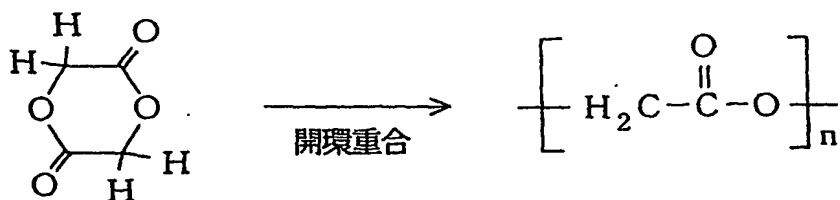
本発明で特に好ましく用いられるガスバリア性親水性樹脂は、グリコール酸（共）重合体である。何故ならばグリコール酸（共）重合体は、極めて優れたガスバリア性および耐水蒸気透過性を示すが、その大なる親水性（ないしは加水分解性）の故に熱処理中に白化を示し、ボイル殺菌あるいはレトルト殺菌用包装材料中への使用が制約されていたのに対し、本発明によりその問題点が効果的に解決されるからである。

## 【0026】

本発明において、好適に使用されるグリコール酸（共）重合体は、融点を有する結晶性のものである。このような結晶性グリコール酸（共）重合体は、グリコール酸やそのエステルや塩を重縮合する方法や、下記の反応式に示されるように、グリコール酸の2分子間環状エステルであるグリコリドの開環重合により製造することができる。特に、シートやフィルムなどの成形物で強度が求められる場合は比較的高分子量体を得られやすい後者のグリコリドの開環重合が好ましい。

## 【0027】

## 【化 1】



## 【0028】

グリコリドを単独で使用するにより、グリコール酸の単独重合体を得ることができる。結晶性を失わない範囲、つまり融点を有する範囲で、グリコリドと他のコモノマーを併用して、グリコール酸の共重合体を得ることができる。コモノマーとしては、シュウ酸エチレン（すなわち、1,4-ジオキサン-2,3-ジオン）、ラクチド、ラクトン類（例えば、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等）、トリメチレンカーボネート、及び1,3-ジオキサンなどの環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の脂肪族ジオールと、琥珀酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのアルキルエステルとの実質的に等モルの混合物；またはこれらの2種以上を挙げることができる。重合原料としては、グリコリドとグリコール酸を併用してもよい。

## 【0029】

これらコモノマーの中でも、共重合させやすく、物性に優れた共重合体を得られやすい点で、ラクチド、カプロラクトン、トリメチレンカーボネートなどの環状化合物；乳酸、グリコール酸などのヒドロキシカルボン酸；が好ましい。コモノマーは、全仕込みモノマーの通常45重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは10重量%以下の割合で使用する。結晶性が失われると、耐熱性やガスバリア性、機械的強度などが大きく低下してしまうからである。

## 【0030】

このような結晶性のグリコール酸（共）重合体の重合装置としては、押出機型、パドル翼を持った縦型、ヘリカルリボン翼を持った縦型、押出機型やニーダー型の横型、アンプル型、管状型など様々な装置の中から、適宜選択することができる。

#### 【0031】

他の好ましいガスバリア性親水性樹脂について、以下に述べる。

#### 【0032】

##### エチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）

本発明におけるエチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）は、エチレン含有量20～60mol%、けん化度95モル%以上を有するものが好ましい。このようなエチレンービニルアルコール共重合体は一般に市販されており容易に入手することができる。

#### 【0033】

##### ポリアミド（PA）

ポリアミドとしては、MXD6ナイロン（ポリメタキシリレンアジパミド）が好ましい。

#### 【0034】

多層構成の包装材料を構成する場合、2表面層間に、任意の中間層を含めることができる。その一例は、上記したガスバリア性樹脂層（但し、表面層ともなり得る）であるが、そのほかに強度調整あるいは層間接着性の向上等の目的で、各種樹脂材料層の1層または2層以上を配置することができる。中間層は押出可能な樹脂材料で構成することが好ましい。

#### 【0035】

接着層構成樹脂としては、例えば、カルボキシル化ポリオレフィン、エポキシ化ポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、ポリウレタン、エポキシ樹脂、SBS、SEBS、ポリクロロプレン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム（SBR）、天然ゴム（NR）等のポリマーが挙げられる。カルボキシル化ポリオレフィンとは、ポリオレフィンをアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和酸単量体で変性して、カルボキシル基を導入したポリオ

レフィンである。カルボキシル基の導入は、共重合法及びグラフト法のいずれでもよい。また、上記不飽和酸単量体と、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、酢酸ビニル等のビニル系単量体とを併用してもよい。

#### 【0036】

エポキシ化ポリオレフィンとは、ポリオレフィンをメタクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有単量体で変性して、エポキシ基を導入したポリオレフィンである。エポキシ基の導入は、共重合法及びグラフト法のいずれでもよい。また、上記エポキシ基含有単量体と、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、酢酸ビニル等のビニル系単量体とを併用してもよい。これらの中でも、カルボキシル化ポリオレフィン及びエチレン・酢酸ビニル共重合体は、接着性と加工性の観点から特に好ましい。

#### 【0037】

上記各層を含めて、本発明の包装体を形成するための包装材料としては、フィルム、シートあるいは容器（ボトルを含む）等の形態により異なる厚さを採り得るが、合計厚さとして通常10～3000 $\mu$ m（ボトルなどの場合、胴部厚さとして）、親水性樹脂層は、通常合計厚さの2～30%の厚さ（ボトル等の容器の胴部にのみ存在し、口部または／および底部には存在しない場合もある）が好ましい。また接着剤層を挿入する場合は、その厚さはおよそ0.5～100 $\mu$ m程度の範囲が好ましい。

#### 【0038】

本発明に従い、上述のようにして得られた包装材料中に内容物を収容して構成した包装体を、水溶性化合物を溶解した熱水と、好ましくは浸漬により、接触させて加熱処理する。

#### 【0039】

水溶性化合物としては、無機電解質あるいは水溶性有機化合物を用いることができる。

#### 【0040】

無機電解質としては、酸あるいはアルカリでもそれなりの効果は示すが、安全性の観点で水溶性無機塩であることが好ましく、その好ましい例としては、塩化

ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化アルミニウム、硫酸ナトリウム等が挙げられ、なかでも塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム等の塩化物が好ましく用いられる。

【 0 0 4 1 】

また、水溶性有機化合物としては、有機酸、エーテル、ケトン等が用いられるほか、エチルアルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール等の水溶性アルコール類が好適に用いられる。

【 0 0 4 2 】

なかでも衛生上の観点、および水への溶解性の観点から塩化ナトリウムが水溶性化合物として最も適している。

【 0 0 4 3 】

熱水中の水溶化合物濃度は、高い程、白化防止効果が高くなる傾向は認められるが、1重量%でも十分な効果が認められ（後記実施例2、3および5）、0.1重量%以上でも効果はあると解される。但し、0.1重量%であっても、従来ボイル殺菌等に用いられていた水道水中に許容される塩濃度（約400ppm（すなわち0.04重量%）以下）に比べてかなり高い数値であり、意図的に添加されなければ達成されるレベルではない。

【 0 0 4 4 】

熱水処理は、従来から用いられている熱水式ボイル殺菌装置あるいは熱水式レトルト殺菌装置に、通常の水道水の代りに水溶性化合物を溶解した水道水を用いればよい。

【 0 0 4 5 】

処理時間は、内容物の大きさや、ボイル殺菌やレトルト殺菌が目的とする殺菌レベルに応じて、従来と同様に設定すればよく、例えばボイル殺菌の場合は、1分（内容物の表面殺菌）～3時間程度、レトルト殺菌の場合は5分～1時間程度が、通常用いられる範囲である。

【 0 0 4 6 】

包装材料として、延伸配向されて熱収縮性を有する包装材料を用いれば熱水処理中に包装材料が熱収縮して内容物に密着し、更に内容物透視性の向上した熱処

理済包装体を得ることもできる。

【0047】

【実施例】

以下、実施例、比較例および参考例により、本発明について、更に具体的に説明する。

【0048】

なお各例において用いた包装材料の構成樹脂は、後記表中において略号にて代表させたが、その内容は、以下の通りである。

【0049】

EVOH：エチレンービニルアルコール共重合体（「ソアノールE3803B N」日本合成化学（株）製）

Ny6-66：ナイロン6-66共重合体（「アラミンCM6001XF」東レ（株）製）

接1：接着剤1＝酸変性LLDPE（直鎖状、低密度ポリエチレン）（「アドマーNF528」三井化学（株）製）

LLDPE：直鎖状低密度ポリエチレン（「モアテック0438CN」出光石油化学（株）製）

Ny6：ナイロン6（「アミランCM1021FS4」東レ（株）製）

VLDPE：超低密度ポリエチレン（「モアテックV0398CN」出光石油化学（株）製）

CPP：プロピレンーエチレンランダム共重合体のダイレクトインフレーションフィルム（呉羽化学工業（株）製）

接2：接着剤2＝ウレタン系ドライラミネート用接着剤

HB-Ny：Ny6（5 $\mu$ m）/MXD6（5 $\mu$ m）/Ny6（5 $\mu$ m）共押出フィルム（「スーパーニールSPR SH」三菱化学興人パックス（株）製）

EVA：エチレンー酢酸ビニル共重合体（「エバフレックスV-527-4」三井デュポン（株）製）

PP：ポリプロピレン（「ノバテックFY6C」日本ポリケム（株）製）

接3：接着剤3＝マレイン酸変性エチレンー酢酸ビニル共重合体（「アドマー



VF500」三井化学（株）製）

接4：接着剤4＝マレイン酸変性ポリプロピレン（「アドマーQB550」三井化学（株）製）

接5：接着剤5＝エチレン－グリシジルメタクリレート共重合体（「レクスパールRA3150」日本ポリオレフィン（株）製）

接6：接着剤6＝マレイン酸変性LLDPE（「アドマーNF550」三井化学（株）製）

GPA：ポリグリコール酸（呉羽化学工業（株）製、比重＝1.6）

Ny11：ナイロン11（「リルサンBESVOAFDA」アトケム社製）

【0050】

〔実施例1～7、比較例1～7〕

包装材料中に内容物を収容した包装体の熱処理を行うのが本来の実施例であるが、ボイルあるいはレトルト殺菌の効果、それ自体は当業者に周知であるので、ボイルあるいはレトルト熱処理条件下における、包装材料フィルムの白化性状を以下のようにして試験した。

【0051】

すなわち表1に示す積層構成から成るフィルム状（なお、後記表中各層間が「／」で表示されているフィルムは共押出法による積層フィルム、「|」で表示されているフィルム（実施例4および比較例4）はドライラミネート法による積層フィルムであることを示す。）のプラスチック包装材料から切り出した縦5cm×横5cmの試料フィルムを、縦12cm×横12cmのパウチに入れ、25重量％塩化ナトリウム水溶液（実施例1～7）、又は水道水（比較例1～6）100mlを注入し、空気が残らないようにパウチを密封した。これらのパウチをそれぞれ98℃及び120℃でそれぞれ0.5時間熱水中浸漬処理した後、パウチを水道水で冷却後試料フィルムを取り出し、ヘイズ（JIS K6714）を測定した。その結果を熱処理前のヘイズと共に表1に示す。98℃の熱処理は大気圧での熱水中で、120℃の熱処理は貯槽式レトルト釜で浸漬処理したものである。また実施例2、3および5のフィルムについては、1％食塩水中での加熱（ボイル又はレトルト）処理も行った。熱処理後のフィルムのヘイズ値を（ ）中

に併記する。

【0052】

【表1】

表1

	積層構成 (厚さ: $\mu\text{m}$ )	合計 厚さ ( $\mu\text{m}$ )	ヘイズ (%) *		
			熱処理前	熱処理後	
				98℃ ×0.5時間	120℃ ×0.5時間
実施例1	EVOH/Ny6-66/接1/LLDPE (43) (18) (18) (101)	180	2	19	66
比較例1	同 上		2	77	89
実施例2	Ny6/Ny6-66/接1/LLDPE (36) (10) (15) (59)	120	5	11	14 (13)
比較例2	同 上		5	11	71
実施例3	LLDPE/接1/Ny6-66/接1/VLDPE (36) (6) (43) (6) (59)	150	6	5 (8)	7 (23)
比較例3	同 上		6	14	61
実施例4	CPP   接2   HB-Ny   CPP (15) (2) (15) (15)	49	5	7	19
比較例4	同 上		5	11	45
実施例5	EVA/接3/EVOH/接4/PP (40) (3) (24) (3) (30)	100	9	16 (13)	13
比較例5	同 上		9	40	92
実施例6	PE/接5/PGA/接5/PE (60) (15) (50) (15) (60)	200	4	20	20
比較例6	同 上		4	82	93
実施例7	Ny6-66/接1/LLDPE (46) (15) (59)	120	6	8	9
比較例7	同 上		6	18	79

\* 実施例2、3および5の ( ) 中に示した熱処理後のヘイズ値は、1%食塩水を用いた場合、それ以外は25%食塩水を用いた場合である。

【0053】

【実施例8及び比較例8】

表2に示す層構成を有するフィルム状プラスチック包装材料について、試料フィルムを切り出し、実施例1～7、比較例1～7と同様にして、パウチ中に入れ98℃で0.5時間及び3.0時間の熱処理を行い、熱処理前後のヘイズを測定した。その結果を表2に示す。

【0054】

【表2】

表2

	積層構成 (厚さ: $\mu\text{m}$ )	合計 厚さ ( $\mu\text{m}$ )	ヘイズ (%)		
			熱処理前	熱処理後	
				98℃ ×0.5時間	98℃ ×3時間
実施例8	VLDPE/接5/PGA/接5/VLDPE (60) (15) (50) (15) (60)	200	3	15	31
比較例8	同上		3	72	59

【0055】

【実施例9、10及び比較例9】

以下の積層構成を有するEVOH系積層フィルム（呉羽化学工業（株）製「ペ  
アフレックスシートFA-292N」、全厚さ：200 $\mu\text{m}$ ）を脱イオン水、及  
び飽和塩化ナトリウム水溶液に浸漬し、表3記載の条件で熱処理した。浸漬後の  
フィルムを目視判定した結果を表3に示す。

【0056】

Ny11/接3/EVOH/Ny6-66/接3/LLDPE/VLDPE

厚さ ( $\mu\text{m}$ ) (25) (15) (15) (40) (15) (75) (15)

【0057】

【表3】

表3

実施例及び 比較例	加熱媒体	加熱温度	加熱時間		
			1時間	2時間	4時間
比較例9	水道水	100℃	白化	白化	白化
実施例9	飽和食塩水	105℃	透明	透明	透明
実施例10	飽和食塩水	120℃	透明	少し濁り	少し濁り

室温での飽和食塩水中の食塩濃度は約27重量%。

【0058】

【参考例】

下記構成のポリエチレングリコール系積層フィルムを表4記載の100℃の加熱媒体に所定の時間浸漬後、フィルムを取り出し目視判定した。判定は下記の5段階で行った。結果を表4に記載する。

ポリエチレングリコール系積層フィルム構成：

VLDPE／接5／PGA／接5／VLDPE

(60) (15) (50) (15) (60)

目視判定：

表4中の判定基準は目視により概ね以下の通りである。

A：透明（積層フィルムを100℃の乾燥オーブンで1時間加熱処理後相当、

ヘイズ≤10%）

B：やや濁りあり（ヘイズ=10～20%）

C：乳白色（ヘイズ=20～50%）

D：ほとんど白色（ヘイズ=50～80%）

E：真っ白（ヘイズ≥80%）

【0059】

【表 4】

表 4

加熱媒体	加熱時間		
	0.5時間	1.0時間	3.0時間
純水	C	D	E
飽和NaCl水溶液 (約27%)	A	A	A
25%NaCl水溶液	A	A	A
15%NaCl水溶液	A	A	A
5%NaCl水溶液	B	B	C
飽和MgCl <sub>2</sub> 水溶液 (約35%)	A	A	A
10%MgCl <sub>2</sub> 水溶液	B	B	C
飽和CaCl <sub>2</sub> 水溶液 (約37%)	A	A	A
20%CaCl <sub>2</sub> 水溶液	A	A	A
5%CaCl <sub>2</sub> 水溶液	B	B	C
飽和KCl水溶液 (約22%)	A	A	A
10%KCl水溶液	B	B	C
飽和Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液 (約33%)	A	A	A
15%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液	B	C	D
100%エチレングリコール	A	A	A
50%エチレングリコール水溶液	A	A	B
10%エチレングリコール水溶液	B	B	D

【0060】

## 【発明の効果】

上述の実施例、比較例および参考例の結果からも分る通り、本発明の包装体の熱処理方法によれば従来から行われているボイル熱水処理あるいはレトルト熱水処理において、熱水中に水溶性化合物を含ませるといった簡単な改変により、従来の親水性樹脂層を含む包装材料による包装体のボイル熱水処理またはレトルト熱水処理において、外観および透視性の低下、ひいてはガスバリア性の低下の原因となった包装材料の白化現象を顕著に抑制することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 内容物を、親水性樹脂層を少なくとも含む包装材料中に収容してなる包装体を、熱水によりボイルあるいはレトルト加熱処理する際に問題となっていた、外観や透視性の低下、更にはガスバリア性の低下を伴う、包装材料の白化の現象を抑制する。

【解決手段】 ボイルあるいはレトルト加熱処理用の熱水中に水溶性化合物を含ませる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001100]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

氏 名

呉羽化学工業株式会社